

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): OTSUKA, et al.  
Serial No.: Not yet assigned  
Filed: October 29, 2003  
Title: PROCESS FOR PURIFYING INERT GAS  
Group: Not yet assigned

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

October 29, 2003

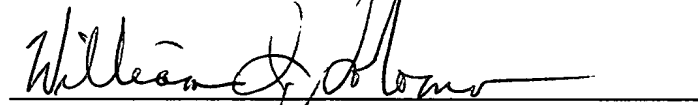
Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on Japanese Patent Application No.(s) 2002-319330, filed November 1, 2002.

A certified copy of said Japanese Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP

A handwritten signature in black ink, appearing to read "William I. Solomon", is written over a horizontal line.

William I. Solomon  
Registration No. 28,565

WIS/alb  
Attachment  
(703) 312-6600

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                    2 0 0 2 年 1 1 月    1 日  
Date of Application:

出 願 番 号                    特 願 2 0 0 2 - 3 1 9 3 3 0  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                    [ J P 2 0 0 2 - 3 1 9 3 3 0 ]

出      願      人                    日 本 パ イ オ ニ ク ス 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    9 月 1 8 日

許 庁 長 官  
Commissioner,  
in Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号    出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 7 6 6 7 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP02019

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01D 53/02

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県平塚市田村 5 1 8 1 番地 日本パイオニクス株式会社 平塚研究所内

    【氏名】 大塚 健二

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県平塚市田村 5 1 8 1 番地 日本パイオニクス株式会社 平塚研究所内

    【氏名】 岡本 淳

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県平塚市田村 5 1 8 1 番地 日本パイオニクス株式会社 平塚研究所内

    【氏名】 古森 丈雄

【特許出願人】

    【識別番号】 000229601

    【氏名又は名称】 日本パイオニクス株式会社

    【代表者】 北原 宏一

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 031473

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 不活性ガスの精製方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 不活性ガスを、酸化マンガンと、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化鉄、酸化錫、酸化ジルコニウム、酸化ビスマス、酸化ニオブ、及び酸化タンタルから選ばれる 1 種以上の金属酸化物を有効成分として含む精製剤と接触させて、該不活性ガスに含まれる酸素、二酸化炭素、及び水から選ばれる 1 種以上の不純物を除去することを特徴とする不活性ガスの精製方法。

【請求項 2】 不活性ガスを、酸化マンガンと、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化鉄、酸化錫、酸化ジルコニウム、酸化ビスマス、酸化ニオブ、及び酸化タンタルから選ばれる 1 種以上の金属酸化物を有効成分として含む精製剤、及び合成ゼオライトと接触させて、該不活性ガスに含まれる酸素、二酸化炭素、及び水から選ばれる 1 種以上の不純物を除去することを特徴とする不活性ガスの精製方法。

【請求項 3】 不活性ガスを、酸化マンガンと、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化鉄、酸化錫、酸化ジルコニウム、酸化ビスマス、酸化ニオブ、及び酸化タンタルから選ばれる 1 種以上の金属酸化物を有効成分として含む精製剤と接触させて、該不活性ガスに含まれる酸素、二酸化炭素、及び水から選ばれる 1 種以上の不純物を除去し、次に再生ガスを該精製剤と接触させて該精製剤を再生することを特徴とする不活性ガスの精製方法。

【請求項 4】 不活性ガスを、酸化マンガンと、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化鉄、酸化錫、酸化ジルコニウム、酸化ビスマス、酸化ニオブ、及び酸化タンタルから選ばれる 1 種以上の金属酸化物を有効成分として含む精製剤、及び合成ゼオライトと接触させて、該不活性ガスに含まれる酸素、二酸化炭素、及び水から選ばれる 1 種以上の不純物を除去し、次に再生ガスを該精製剤及び該合成ゼオライトと接触させて該精製剤及び該合成ゼオライトを再生することを特徴とする不活性ガスの精製方法。

【請求項 5】 精製剤中の有効成分全体の金属原子数に対するマンガン原子数の割合が 80～99%である請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかの 1 項に記載の

不活性ガスの精製方法。

【請求項 6】 精製剤全量に対する有効成分の含有率が 70 wt % 以上である請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかの 1 項に記載の不活性ガスの精製方法。

【請求項 7】 酸化マンガンが  $MnO$ 、 $Mn_3O_4$ 、 $Mn_2O_3$ 、または  $MnO_2$  である請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかの 1 項に記載の不活性ガスの精製方法。

【請求項 8】 精製剤が、マンガンを含む溶液と、バナジウム、クロム、鉄、錫、ジルコニウム、ビスマス、ニオブ、及びタンタルから選ばれる 1 種以上の金属を含む溶液を混合し、共沈させて得られた沈殿物を、ろ過、乾燥して調製したものである請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかの 1 項に記載の不活性ガスの精製方法。

【請求項 9】 合成ゼオライトが、3～10 Å 相当の細孔径を有する合成ゼオライトである請求項 2 または請求項 4 に記載の不活性ガスの精製方法。

【請求項 10】 不活性ガスが、ヘリウム、窒素、ネオン、アルゴン、クリプトン、及びキセノンから選ばれる 1 種以上のガスである請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかの 1 項に記載の不活性ガスの精製方法。

【請求項 11】 精製剤の再生を、精製剤に不活性ガスを供給し、次に水素を供給することにより行なう請求項 3 または請求項 4 に記載の不活性ガスの精製方法。

【請求項 12】 不活性ガスと精製剤の接触温度が 150℃未満である請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかの 1 項に記載の不活性ガスの精製方法。

【請求項 13】 不活性ガスと合成ゼオライトの接触温度が 150℃未満である請求項 2 または請求項 4 に記載の不活性ガスの精製方法。

【請求項 14】 精製剤の再生温度が 150～400℃である請求項 3 または請求項 4 に記載の不活性ガスの精製方法。

【請求項 15】 合成ゼオライトの再生温度が 150～350℃である請求項 4 に記載の不活性ガスの精製方法。

【請求項 16】 精製剤が備えられた精製ラインを少なくとも 2 ライン配置し、該精製ラインを順次切替えながら不活性ガスを供給して精製するとともに、

該精製ラインを順次切替えながら再生ガスを精製後のラインに供給して該ラインの精製剤を再生する請求項 3 に記載の不活性ガスの精製方法。

【請求項 17】 精製剤及び合成ゼオライトが備えられた精製ラインを少なくとも 2 ライン配置し、該精製ラインを順次切替えながら不活性ガスを供給して精製するとともに、該精製ラインを順次切替えながら再生ガスを精製後のラインに供給して該ラインの精製剤及び合成ゼオライトを再生する請求項 4 に記載の不活性ガスの精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、不活性ガスの精製方法に関する。さらに詳細には、不活性ガス中に不純物として含まれる酸素、二酸化炭素、水を除去する能力が高く、これらの不純物を極めて低濃度まで除去し得る不活性ガスの精製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体製造工程においては、ヘリウム、窒素、アルゴン等の不活性ガスが頻繁に使用されている。窒素等の不活性ガスは、工業的には液体空気を分留する方法により製造されているが、これらの不活性ガスには、酸素、二酸化炭素、水等が数 ppm～数百 ppm 程度含まれている。半導体分野においては、これらの不活性ガスは、成膜技術の進歩とともに極めて高純度であることが強く要求されるとともに、多量に使用されることから、高純度で連続して半導体製造工程に供給することが可能な不活性ガスの精製方法が要求されている。

【0003】

このため従来から種々の不活性ガスの精製方法が研究され、本願の出願人においても、①希ガスを、鉄及びジルコニウムからなるゲッター剤と接触させて、希ガス中の不純物を除去する精製方法（特開平 2-283442 号公報）、②希ガスを、バナジウム及びジルコニウムからなるゲッター剤と接触させて、希ガス中の不純物を除去する精製方法（特開平 5-4909 号公報）等を開発している。

また、本願の出願人以外によって開発された不活性ガスの精製方法としては、

③酸素及び／または一酸化炭素を含む不活性ガスを、銅及びマンガンの混合酸化物（ホプカライト）等の多孔質金属酸化物を含む吸着剤に接触させて前記不純物ガスを除去する精製方法（特開平10-137530号公報）等がある。

#### 【0004】

精製剤は、不活性ガスを精製した後、再生して再利用することが、資源の有効利用となるばかりでなく、精製剤の詰替えや前処理の手間を大幅に節減でき高純度不活性ガスを連続して容易に供給できる点からも好ましい。本願の出願人においては、④不活性ガスを、還元された金属ニッケルと接触させて、不活性ガス中に不純物として含まれる酸素を除去する精製方法（特公昭50-6440号公報）を開発しており、このような精製方法においては精製剤（金属ニッケル）の再生が可能である。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前述の①及び②のようなゲッター剤を用いた精製方法は、一般的に不活性ガスを精製する際にはゲッター剤を加熱する必要がある、またゲッター剤を再生することが困難なため剤を交換する必要がある、ランニングコストが高くなるという短所があった。また、③及び④の精製方法は、元々不活性ガス中の不純物の除去能力（精製剤の単位量当たりの不純物除去量）が低く、特に二酸化炭素の除去能力が低く、精製筒を大きくする必要があった。さらに③の精製方法は、繰返して精製剤の再生を行なうと精製剤が劣化し、除去能力がより低下するという不都合があった。

#### 【0006】

従って、本発明が解決しようとする課題は、不活性ガスに不純物として含まれる酸素、二酸化炭素、及び水の除去能力が高く、不活性ガス中に含まれている微量の前記不純物を極めて低濃度になるまで除去できるとともに、繰返して精製剤の再生を行なっても不純物の除去能力が低下することなく、高純度不活性ガスを連続して容易に供給できる不活性ガスの精製方法を提供することである。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、これらの課題を解決すべく鋭意検討した結果、再生が可能な吸着剤を用いた不活性ガスの精製方法において、精製剤（吸着剤）の有効成分として、（１）酸化マンガんと、（２）酸化バナジウム、酸化クロム、酸化鉄、酸化錫、酸化ジルコニウム、酸化ビスマス、酸化ニオブ、及び酸化タンタルから選ばれる１種以上の金属酸化物を含ませることにより、不活性ガス中に不純物として含まれる酸素、二酸化炭素、及び水の除去能力が極めて向上するとともに、繰返して精製剤の再生を行なっても精製剤の劣化がなく、精製剤の寿命が著しく延びることを見出し、本発明の不活性ガスの精製方法に到達した。

#### 【0008】

さらに、前記構成の精製剤は、不活性ガス中に不純物として含まれる酸素、一酸化炭素、二酸化炭素、水を極めて低濃度まで除去できること、前記構成の精製剤と合成ゼオライトを組合せることにより、水を除去する際には１回の不活性ガス精製時間が大幅に延び、精製ラインを２ライン配置した場合に不活性ガスの精製と剤の再生の切替えを時間的に余裕を持って容易に実施できることを見出し、本発明の不活性ガスの精製方法を完成した。

#### 【0009】

すなわち本発明は、不活性ガスを、酸化マンガんと、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化鉄、酸化錫、酸化ジルコニウム、酸化ビスマス、酸化ニオブ、及び酸化タンタルから選ばれる１種以上の金属酸化物を有効成分として含む精製剤と接触させて、該不活性ガスに含まれる酸素、二酸化炭素、及び水から選ばれる１種以上の不純物を除去することを特徴とする不活性ガスの精製方法である。

#### 【0010】

また、本発明は、不活性ガスを、酸化マンガんと、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化鉄、酸化錫、酸化ジルコニウム、酸化ビスマス、酸化ニオブ、及び酸化タンタルから選ばれる１種以上の金属酸化物を有効成分として含む精製剤、及び合成ゼオライトと接触させて、該不活性ガスに含まれる酸素、二酸化炭素、及び水から選ばれる１種以上の不純物を除去することを特徴とする不活性ガスの精製方法でもある。

#### 【0011】



また、本発明は、不活性ガスを、酸化マンガンと、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化鉄、酸化錫、酸化ジルコニウム、酸化ビスマス、酸化ニオブ、及び酸化タンタルから選ばれる 1 種以上の金属酸化物を有効成分として含む精製剤と接触させて、該不活性ガスに含まれる酸素、二酸化炭素、及び水から選ばれる 1 種以上の不純物を除去し、次に再生ガスを該精製剤と接触させて該精製剤を再生することを特徴とする不活性ガスの精製方法でもある。

#### 【0012】

さらに、本発明は、不活性ガスを、酸化マンガンと、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化鉄、酸化錫、酸化ジルコニウム、酸化ビスマス、酸化ニオブ、及び酸化タンタルから選ばれる 1 種以上の金属酸化物を有効成分として含む精製剤、及び合成ゼオライトと接触させて、該不活性ガスに含まれる酸素、二酸化炭素、及び水から選ばれる 1 種以上の不純物を除去し、次に再生ガスを該精製剤及び該合成ゼオライトと接触させて該精製剤及び該合成ゼオライトを再生することを特徴とする不活性ガスの精製方法でもある。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の不活性ガスの精製方法は、不活性ガスに不純物として含まれる酸素、二酸化炭素、水の除去に適用される。また、本発明の不活性ガスの精製方法は、特に不活性ガスの精製に用いられる精製剤の寿命を著しく延長できる点で効果を発揮する。

#### 【0014】

本発明の不活性ガスの精製方法は、不活性ガスを、(1) 酸化マンガンと、(2) 酸化バナジウム、酸化クロム、酸化鉄、酸化錫、酸化ジルコニウム、酸化ビスマス、酸化ニオブ、及び酸化タンタルから選ばれる 1 種以上の金属酸化物を有効成分として含む精製剤と接触させ、好ましくはさらに合成ゼオライトと接触させて、不活性ガスに不純物として含まれる酸素、二酸化炭素、水を除去する精製方法である。

#### 【0015】

また、本発明の不活性ガスの精製方法は、不活性ガスを、(1) 酸化マンガン

と、(2) 酸化バナジウム、酸化クロム、酸化鉄、酸化錫、酸化ジルコニウム、酸化ビスマス、酸化ニオブ、酸化タンタルから選ばれる 1 種以上の金属酸化物を有効成分として含む精製剤と接触させ、好ましくはさらに合成ゼオライトと接触させて、不活性ガスに不純物として含まれる酸素、二酸化炭素、水を除去し、次に再生ガスを精製剤（及び合成ゼオライト）と接触させて精製剤（及び合成ゼオライト）を再生する精製方法でもある。

#### 【0016】

本発明の不活性ガスの精製方法において、精製剤の 1 有効成分として使用される酸化マンガンは、 $MnO$ 、 $Mn_3O_4$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $MnO_2$  等である。本発明においては、製造方法等により酸化マンガンが制限されることはないが、BET 比表面積が  $10 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$  であるものが好ましい。BET 比表面積が  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  未満の酸化マンガンを使用した場合は、精製剤の単位量当たりの不純物除去量が少なくなる虞がある。また、BET 比表面積が  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  を越える酸化マンガンは工業的に製造することが困難である。

#### 【0017】

これらの酸化マンガンは、市販品をそのまま用いてもよく、また公知の方法で製造したものをを用いてもよい。酸化マンガンを製造する方法としては、例えば  $MnO$  は、 $MnCO_3$ 、 $Mn(OH)_2$  を無酸素下で約  $500^\circ\text{C}$  で加熱するか、あるいは高級マンガン酸化物を  $H_2$  または  $CO$  気流中で還元する方法がある。 $Mn_3O_4$  は、マンガンを含む化合物（酸化物、水酸化物、硫酸塩、炭酸塩等）を空気中あるいは酸素気流中で約  $1000^\circ\text{C}$  に強熱することにより容易に得られる。また、 $Mn_2O_3$  は、例えばマンガン塩（硫酸塩を除く）を空気中で  $600 \sim 800^\circ\text{C}$  で加熱することにより得られる。さらに  $MnO_2$  は、希薄な過マンガン酸カリウム水溶液と希薄な硫酸マンガン水溶液と濃硫酸を加熱しながら攪拌、混合し、得られた沈殿を洗浄後、乾燥することにより調製することができる。

#### 【0018】

また、本発明の不活性ガスの精製方法において、酸化マンガン以外の精製剤の有効成分として使用される酸化バナジウム、酸化クロム、酸化鉄、酸化錫、酸化ジルコニウム、酸化ビスマス、酸化ニオブ、酸化タンタルは、各々  $VO$ 、 $V_2O$

3、 $\text{VO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CrO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CrO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{BiO}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NbO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NbO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TaO}$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TaO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 等である。これらの金属酸化物の中では、不活性ガス中の不純物の除去能力が高い点で、特に酸化バナジウム、酸化クロム、または酸化錫を用いることが好ましい。本発明においては、酸化マンガンと同様にこれらの金属酸化物が製造方法等により制限されることはないが、BET比表面積が $10 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ であるものが好ましい。また、これらの金属酸化物は市販品をそのまま用いてもよく、また公知の方法で調製したものをを用いてもよい。

#### 【0019】

本発明の不活性ガスの精製方法における精製剤は、前記有効成分全体の金属原子数に対するマンガン原子数の割合 ( $\text{Mn} / (\text{Mn} + \text{V} + \text{Cr} + \text{Fe} + \text{Sn} + \text{Zr} + \text{Bi} + \text{Nb} + \text{Ta})$ ) が、通常は $50 \sim 99\%$ 、好ましくは $80 \sim 99\%$ 、より好ましく $86 \sim 98\%$ となるように調製される。有効成分全体の金属原子数に対するマンガン原子数の割合が $50\%$ 未満の場合、及び $99\%$ を超える場合は、不活性ガス中の不純物の除去能力が低くなるだけでなく、繰返して精製剤の再生を行なうたびに精製剤が劣化して不活性ガス中の不純物の除去能力が低下する虞を生じる。

#### 【0020】

本発明における精製剤は、通常は $\text{Mn}$ を含む水溶液と、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Bi}$ 、 $\text{Nb}$ 、及び $\text{Ta}$ から選ばれる1種以上を含む硫酸水溶液等の水溶液を予め混合しておき、酸化マンガンと他の前記金属の酸化物を共沈させ、得られた沈殿物をろ過、乾燥して調製されるが、各有効成分を混合し造粒することにより調製することもできる。

#### 【0021】

尚、精製剤を製造する場合は、精製剤の成型性や成型強度を高めるために精製剤の調製の際にはバインダーを添加してもよい。このようなバインダーとしては、アルミナゾル、シリカゾル等を例示することができる。バインダーを加える場

合は、通常は精製剤の全重量に対して 10 wt % 以下であり、好ましくは 5 wt % 以下である。また、有効成分以外の不純物成分として前記以外の金属、及び金属酸化物等が少量含まれているものであってもよいが、精製剤全体に対する有効成分の含有率は、通常は 70 wt % 以上、好ましくは 90 wt % 以上である。

#### 【0022】

精製剤の形状及び大きさは特に限定されないが、例えば形状としては、球状、円柱状、円筒状及び粒状などが挙げられ、その大きさとしては、球状であれば直径 0.5 ~ 10 mm 程度のもの、ペレットやタブレット等の円柱状であれば直径 0.5 ~ 10 mm、高さ 2 ~ 20 mm 程度のもの、粒状等不定形のものであれば、ふるいの目の開きで 0.84 ~ 5.66 mm 程度のものが好ましい。精製剤を浄化筒に充填したときの充填密度は、精製剤の形状及び調製方法により異なるが、通常は 0.4 ~ 2.0 g/ml 程度である。

#### 【0023】

本発明の不活性ガスの精製方法において、酸化マンガンと、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化鉄、酸化錫、酸化ジルコニウム、酸化ビスマス、酸化ニオブ、及び酸化タンタルから選ばれる 1 種以上の金属酸化物を有効成分として含む精製剤は、通常は使用する前にこれを活性化するために水素還元が行なわれる。還元の際は、例えば 350℃ 以下程度で水素と窒素の混合ガスを空筒線速度 (LV) 5 cm/sec 程度で通すことによって行なうことができる。

#### 【0024】

本発明の不活性ガスの精製方法において使用される合成ゼオライトとは、化学的には合成結晶アルミノシリケート含水ナトリウム塩のナトリウムの一部をカリウムで置換した合成ゼオライトである。この合成ゼオライト結晶は内部に多数の細孔を有し、その細孔径がほぼ揃っていることが特徴である。これらの合成ゼオライトは効率よく使用できるように、通常は 4 ~ 20 mesh の球状物、直径 1.5 ~ 4 mm、高さ 5 ~ 20 mm の柱状物などに成形されて用いられる。本発明の不活性ガスの精製方法においては、3 ~ 10 Å 相当の細孔径を有する合成ゼオライトを使用することが好ましく、これに適合する市販の合成ゼオライトとしては、モレキュラーシーブス 3A、4A、5A、13X (米、ユニオンカーバイト

社またはユニオン昭和（株））等が挙げられる。これらの合成ゼオライトは、通常は使用する前に 150～350℃程度の温度で不活性ガスを通気しながら活性化される。

#### 【0025】

不活性ガスの精製は、酸化マンガンと、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化鉄、酸化錫、酸化ジルコニウム、酸化ビスマス、酸化ニオブ、及び酸化タンタルから選ばれる 1 種以上の金属酸化物を有効成分として含む精製剤のみを使用する場合は、通常は図 1 に示すような精製筒に前記の精製剤を充填し、還元処理した後、精製筒に不活性ガスを通すことによって行われる。また、精製剤及び合成ゼオライトを使用する場合は、通常は図 2（A）に示すように精製筒に精製剤を充填し、吸着筒に合成ゼオライトを充填して、これらを還元処理した後、不活性ガスを通すか、または図 2（B）に示すような処理筒に精製剤及び合成ゼオライトを積層して充填し、これらを還元処理した後、不活性ガスを通すことによって行われる。

本発明の不活性ガスの精製方法においては、精製剤により主に酸素、二酸化炭素、水が除去され、合成ゼオライトにより主に水が除去される。本発明に適用される不活性ガスに含まれるこれらの不純物の濃度は、通常は各々 100 ppm 以下である。

#### 【0026】

精製剤筒に充填される精製剤の充填長、吸着筒に充填される合成ゼオライトの充填長、または処理筒に積層して充填される精製剤と合成ゼオライトの充填長は、実用上通常は 50～1500 mm とされる。充填長が 50 mm よりも短くなると不純物の除去率が低下する虞があり、また、1500 mm よりも長くなると圧力損失が大きくなり過ぎる虞が生ずる。精製時の不活性ガスの空筒線速度（LV）は供給される不活性ガス中の不純物の濃度および操作条件などによって異なり一概に特定できないが、通常は 100 cm/sec 以下、好ましくは 30 cm/sec 以下である。

#### 【0027】

不活性ガスと精製剤の接触温度は、精製剤筒の入口に供給されるガスの温度で

150℃未満であり、通常は常温でよく、特に加熱や冷却を必要としない。また、不活性ガスと合成ゼオライトの接触温度も通常は常温である。また、不活性ガスと精製剤または合成ゼオライトの接触時の圧力にも特に制限はなく常圧、1 KPa のような減圧あるいは 2 MPa（絶対圧力）のような加圧下のいずれでも処理が可能であるが通常は常圧ないし 0.3 MPa（絶対圧力）の加圧下で行なわれる。

#### 【0028】

本発明の不活性ガスの精製方法において、酸化マンガンと、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化鉄、酸化錫、酸化ジルコニウム、酸化ビスマス、酸化ニオブ、及び酸化タンタルから選ばれる 1 種以上の金属酸化物を有効成分として含む精製剤の再生は、通常は水素還元により行なわれる。還元の際は、150～400℃の温度で水素と不活性ガスの混合ガスを通すことによって行なうことができるが、精製剤の寿命をさらに延長できる点で、精製剤に不活性ガスを供給した後、前記の条件で水素を供給することにより行なうことが好ましい。

また、合成ゼオライトの再生は、通常は 150～350℃程度の温度で不活性ガスを通すことによって行なうことができる。

#### 【0029】

本発明の不活性ガスの精製方法においては、高純度不活性ガスを連続して容易に供給するために、図 3 に示すような精製剤及び合成ゼオライトが備えられた精製ライン、あるいは前記精製ラインの代わりに精製剤のみが備えられた精製ラインを少なくとも 2 ライン配置して不活性ガスの精製を行なうことが好ましい。このような精製装置により、精製ラインを順次切替えながら、不活性ガスを供給して精製すると同時に、再生ガスを精製後のラインに供給して、精製剤、合成ゼオライトを再生することが可能となり、高純度不活性ガスを連続して容易に供給することが可能となる。

#### 【0030】

##### 【実施例】

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明がこれらにより限定されるものではない。

## 【0031】

## 実施例 1

## (精製剤の調製)

395 g の過マンガン酸カリウム、及び 76.7 g のメタバナジウム酸カリウムを水 12.5 kg に溶解した液に、3 wt % の硫酸マンガン水溶液 15.1 kg と濃硫酸 144 g との混合液を温度 70℃ にて速やかに注加し反応させた。生成した沈殿物を 90℃ で 3 時間攪拌した後、濾過し、イオン交換水 25 kg で 3 回洗浄した後、再度濾過し、1240 g のケーキ状の酸化マンガン ( $MnO_2$ ) 及び酸化バナジウム ( $V_2O_5$ ) を得た。このケーキ状混合物を 90℃ で 12 時間乾燥し、粉末状混合物 380 g を得た。この粉末状混合物の BET 比表面積をガス吸着量測定装置 (ユアサアイオニクス (株) 製、オートソープ 3B) で測定したところ  $227\text{ m}^2/\text{g}$  であった。

## 【0032】

得られた粉末状混合物 100 g 当たりに対して、アルミナゾル 2 g、水 40 g を加えて混練し、得られたケーキを押し出し成型機で押し出して直径 1.6 mm の成型物を得た。これを長さ 10 mm 程度に切断してペレットとし、120℃ で 12 時間乾燥させることによって精製剤を得た。この精製剤中の有効成分 (酸化マンガン及び酸化バナジウム) 全体の金属原子数に対するマンガン原子数の割合は 90% であり、精製剤中の水分は、0.6 wt % であった。

## 【0033】

## (不活性ガスの精製試験)

内径 45.2 mm、長さ 200 mm のステンレス製の精製筒に前記の精製剤を充填長 150 mm となるように充填した。次に精製剤の温度を 250℃ に昇温し、水素と窒素の混合ガス (水素 5 vol %、窒素 95 vol %) を常圧、流量  $2887\text{ ml/min}$  (LV:  $3.0\text{ cm/sec}$ ) で 5 時間流通して精製剤の還元処理を行ない精製剤を常温に冷却した。

## 【0034】

引き続き、精製筒に不活性ガスとして 50 ppm の酸素を含有する窒素を、常温 (20℃) において  $9622\text{ ml/min}$  (LV:  $10\text{ cm/sec}$ ) の流量

で流して窒素の精製を行なった。その間約 20 分間隔で大気圧イオン化質量分析計 (API-MS) を用いて出口ガス中の酸素の分析を行ない、酸素が検出されるまでの時間を測定して、精製剤 1 g 当たりに対する酸素除去量 (ml) を求めた。(API-MS の酸素、二酸化炭素、水の検出下限濃度: 1 ppb) その結果を表 1 に示す。

#### 【0035】

酸素が検出された後、不活性ガスの供給を中止し、精製剤の温度を 250℃ に昇温して、窒素を常圧、流量 2887 ml/min (LV: 3.0 cm/sec) で 1 時間流通し、さらに水素と窒素の混合ガス (水素 5 vol%, 窒素 95 vol%) を常圧、流量 2887 ml/min (LV: 3.0 cm/sec) で 5 時間流通して精製剤の再生を行なった。その後、精製剤を常温に冷却し、窒素の精製を再開した。以上のような操作を繰返して行ない、精製剤 1 g 当たりに対する酸素除去量 (ml) を求めた結果を表 1 に示す。

#### 【0036】

##### 実施例 2 ～実施例 4

実施例 1 の精製剤の調製において、精製剤中の有効成分全体の金属原子数に対するマンガン原子数の割合を、各々 50%、70%、95% に替えたほかは実施例 1 と同様にして精製剤を調製した。

これらの精製剤を用いたほかは実施例 1 と同様にして不活性ガスの精製試験を行なった。結果を表 1 に示す。

#### 【0037】

##### 実施例 5

実施例 1 の不活性ガスの精製試験において、不活性ガスとして 50 ppm の二酸化炭素を含有する窒素を用いたほかは実施例 1 と同様にして不活性ガスの精製試験を行なった。その結果を表 1 に示す。

#### 【0038】

##### 実施例 6 ～実施例 8

実施例 1 の精製剤の調製において、精製剤中の有効成分全体の金属原子数に対するマンガン原子数の割合を、各々 50%、70%、95% に替えたほかは実施



例 1 と同様にして精製剤を調製した。

これらの精製剤を用いたほかは実施例 5 と同様にして不活性ガスの精製試験を行なった。その結果を表 1 に示す。

#### 【0039】

#### 実施例 9

実施例 1 の不活性ガスの精製試験において、不活性ガスとして 50 ppm の水を含む窒素を用いたほかは実施例 1 と同様にして不活性ガスの精製試験を行なった。その結果を表 1 に示す。

#### 【0040】

#### 実施例 10 ～ 実施例 12

実施例 1 の精製剤の調製において、精製剤中の有効成分全体の金属原子数に対するマンガン原子数の割合を、各々 50%、70%、95% に替えたほかは実施例 1 と同様にして精製剤を調製した。

これらの精製剤を用いたほかは実施例 9 と同様にして不活性ガスの精製試験を行なった。その結果を表 1 に示す。

#### 【0041】

#### 実施例 13

(精製剤の調製)

395 g の過マンガン酸カリウム、及び 108 g のクロム酸カリウムを水 12.5 kg に溶解した液に、3 wt % の硫酸マンガン水溶液 15.1 kg と濃硫酸 144 g との混合液を温度 70℃ にて速やかに注加し反応させた。生成した沈殿物を 90℃ で 3 時間攪拌した後、濾過し、イオン交換水 25 kg で 3 回洗浄した後、再度濾過し、1230 g のケーキ状の酸化マンガン ( $MnO_2$ ) 及び酸化クロム ( $CrO_3$ ) を得た。このケーキ状混合物を 90℃ で 12 時間乾燥し、粉末状混合物 390 g を得た。この粉末状混合物の BET 比表面積をガス吸着量測定装置 (ユアサアイオニクス (株) 製、オートソープ 3B) で測定したところ  $225\text{ m}^2/\text{g}$  であった。

#### 【0042】

得られた粉末状混合物 100 g 当たりに対して、アルミナゾル 2 g、水 40 g

を加えて混練し、得られたケーキを押し出し成型機で押し出して直径1.6mmの成型物を得た。これを長さ10mm程度に切断してペレットとし、120℃で12時間乾燥させることによって精製剤を得た。この精製剤中の有効成分（酸化マンガン及び酸化クロム）全体の金属原子数に対するマンガン原子数の割合は90%であり、精製剤中の水分は、0.6wt%であった。

#### 【0043】

(不活性ガスの精製試験)

前記の酸化マンガン及び酸化クロムを有効成分として含む精製剤を用いたほかは実施例1と同様にして不活性ガスの精製試験を行なった。その結果を表2に示す。

#### 【0044】

実施例14～実施例16

実施例13の精製剤の調製において、精製剤中の有効成分全体の金属原子数に対するマンガン原子数の割合を、各々50%、70%、95%に替えたほかは実施例13と同様にして精製剤を調製した。

これらの精製剤を用いたほかは実施例13と同様にして不活性ガスの精製試験を行なった。結果を表2に示す。

#### 【0045】

実施例17

実施例13の不活性ガスの精製試験において、不活性ガスとして50ppmの二酸化炭素を含有する窒素を用いたほかは実施例13と同様にして不活性ガスの精製試験を行なった。その結果を表2に示す。

#### 【0046】

実施例18～実施例20

実施例13の精製剤の調製において、精製剤中の有効成分全体の金属原子数に対するマンガン原子数の割合を、各々50%、70%、95%に替えたほかは実施例13と同様にして精製剤を調製した。

これらの精製剤を用いたほかは実施例17と同様にして不活性ガスの精製試験を行なった。その結果を表2に示す。

**【0047】****実施例 2 1**

実施例 1 3 の不活性ガスの精製試験において、不活性ガスとして 50 ppm の水を含有する窒素を用いたほかは実施例 1 3 と同様にして不活性ガスの精製試験を行なった。その結果を表 2 に示す。

**【0048】****実施例 2 2 ～実施例 2 4**

実施例 1 3 の精製剤の調製において、精製剤中の有効成分全体の金属原子数に対するマンガン原子数の割合を、各々 50 %、70 %、95 % に替えたほかは実施例 1 3 と同様にして精製剤を調製した。

これらの精製剤を用いたほかは実施例 2 1 と同様にして不活性ガスの精製試験を行なった。その結果を表 2 に示す。

**【0049】****実施例 2 5**

(精製剤の調製)

実施例 1 に準じて、過マンガン酸カリウム、硫酸マンガン水溶液、硫酸鉄水溶液を混合し、共沈させて得られた沈殿物を、濾過し乾燥して粉末状混合物を得た。この粉末状混合物に、アルミナゾル、水を加えて混練した後、成型機で押し出し、切断してペレットとし、120℃で12時間乾燥させることによって精製剤を得た。この精製剤中の有効成分(酸化マンガン及び酸化鉄)全体の金属原子数に対するマンガン原子数の割合は90%であり、精製剤中の水分は、0.8wt%であった。

**【0050】**

(不活性ガスの精製試験)

前記の酸化マンガン及び酸化鉄を有効成分として含む精製剤を用いて、50 ppm の二酸化炭素を含有するアルゴンを精製したほかは実施例 1 と同様にして不活性ガスの精製試験を行なった。その結果を表 3 に示す。

**【0051】****実施例 2 6 ～実施例 2 8**

実施例 2 5 の精製剤の調製において、精製剤中の有効成分全体の金属原子数に対するマンガン原子数の割合を、各々 5 0 %、7 0 %、9 5 % に替えたほかは実施例 2 5 と同様にして精製剤を調製した。

これらの精製剤を用いたほかは実施例 2 5 と同様にして不活性ガスの精製試験を行なった。その結果を表 3 に示す。

#### 【 0 0 5 2 】

##### 実施例 2 9 ～ 実施例 3 2

実施例 1 に準じて、酸化マンガン及び酸化錫を有効成分として含み、有効成分全体の金属原子数に対するマンガン原子数の割合が各々 5 0 %、7 0 %、9 0 %、9 5 % である精製剤を調製した。これらの精製剤を用いて 5 0 p p m の二酸化炭素を含有するヘリウムを精製したほかは実施例 1 と同様にして不活性ガスの精製試験を行なった。その結果を表 4 に示す。

#### 【 0 0 5 3 】

##### 実施例 3 3 ～ 実施例 3 6

実施例 1 に準じて、酸化マンガン及び酸化ジルコニウムを有効成分として含み、有効成分全体の金属原子数に対するマンガン原子数の割合が各々 5 0 %、7 0 %、9 0 %、9 5 % である精製剤を調製した。これらの精製剤を用いて 5 0 p p m の二酸化炭素を含有する窒素を精製したほかは実施例 1 と同様にして不活性ガスの精製試験を行なった。その結果を表 5 に示す。

#### 【 0 0 5 4 】

##### 実施例 3 7 ～ 実施例 4 0

実施例 1 に準じて、酸化マンガン及び酸化ビスマスを有効成分として含み、有効成分全体の金属原子数に対するマンガン原子数の割合が各々 5 0 %、7 0 %、9 0 %、9 5 % である精製剤を調製した。これらの精製剤を用いて 5 0 p p m の二酸化炭素を含有する窒素を精製したほかは実施例 1 と同様にして不活性ガスの精製試験を行なった。その結果を表 6 に示す。

#### 【 0 0 5 5 】

##### 実施例 4 1 ～ 実施例 4 4

実施例 1 に準じて、酸化マンガン及び酸化ニオブを有効成分として含み、有効

成分全体の金属原子数に対するマンガン原子数の割合が各々 50%、70%、90%、95%である精製剤を調製した。これらの精製剤を用いて 50 ppm の二酸化炭素を含有する窒素を精製したほかは実施例 1 と同様にして不活性ガスの精製試験を行なった。その結果を表 7 に示す。

#### 【0056】

##### 実施例 45～実施例 48

実施例 1 に準じて、酸化マンガン及び酸化タンタルを有効成分として含み、有効成分全体の金属原子数に対するマンガン原子数の割合が各々 50%、70%、90%、95%である精製剤を調製した。これらの精製剤を用いて 50 ppm の二酸化炭素を含有する窒素を精製したほかは実施例 1 と同様にして不活性ガスの精製試験を行なった。その結果を表 8 に示す。

#### 【0057】

##### 実施例 49～実施例 52

実施例 1 に準じて、酸化マンガン、酸化バナジウム、及び酸化クロムを有効成分として含み、有効成分全体の金属原子数に対するマンガン原子数の割合が各々各々 50%、70%、90%、95%である精製剤を調製した。ただし、バナジウム原子数、クロム原子数は同数にした。これらの精製剤を用いて 50 ppm の二酸化炭素を含有する窒素を精製したほかは実施例 1 と同様にして不活性ガスの精製試験を行なった。その結果を表 9 に示す。

#### 【0058】

##### 実施例 53

内径 45.2 mm、長さ 400 mm のステンレス製の処理筒に実施例 1 に用いたものと同じ精製剤を充填長 150 mm となるように充填し、さらに市販の 4 Å 相当の合成ゼオライト（モレキュラーシーブス 4 A、ユニオンカーバイド社製）を、精製剤の下流側に 150 mm となるように充填した。次に、精製剤の温度を 250℃ に昇温し、合成ゼオライト側から水素と窒素の混合ガス（水素 5 vol %、窒素 95 vol %）を常圧、流量 2887 ml/min（LV: 3.0 cm/sec）で 5 時間流通して精製剤の還元処理を行ない精製剤を常温に冷却した。また、合成ゼオライトの温度を 350℃ に昇温し、精製剤側から窒素ガスを常

圧、流量  $2887\text{ ml/min}$  ( $LV: 3.0\text{ cm/sec}$ ) で4時間流通して合成ゼオライトの活性化処理を行ない合成ゼオライトを常温に冷却した。

#### 【0059】

引き続き、処理筒に不活性ガスとして  $50\text{ ppm}$  の酸素を含有する窒素を、常温 ( $20^\circ\text{C}$ ) において  $9622\text{ ml/min}$  ( $LV: 10\text{ cm/sec}$ ) の流量で流して不活性ガスの精製を行なった。その間約20分間隔で大気圧イオン化質量分析計 (API-MS) を用いて出口ガス中の酸素の分析を行ない、酸素が検出されるまでの時間を測定して、精製剤及び合成ゼオライト  $1\text{ g}$  当たりに対する平均の酸素除去量 ( $\text{ml}$ ) を求めた。その結果を表10に示す。

#### 【0060】

酸素が検出された後、不活性ガスの供給を中止し、精製剤の温度を  $250^\circ\text{C}$  に昇温して、合成ゼオライト側から窒素を常圧、流量  $2887\text{ ml/min}$  ( $LV: 3.0\text{ cm/sec}$ ) で1時間流通し、さらに水素と窒素の混合ガス (水素  $5\text{ vol\%}$ 、窒素  $95\text{ vol\%}$ ) を常圧、流量  $2887\text{ ml/min}$  ( $LV: 3.0\text{ cm/sec}$ ) で5時間流通して精製剤の再生を行なった。その後、精製剤を常温に冷却した。また、合成ゼオライトの温度を  $350^\circ\text{C}$  に昇温し、精製剤側から窒素ガスを常圧、流量  $2887\text{ ml/min}$  ( $LV: 3.0\text{ cm/sec}$ ) で4時間流通して合成ゼオライトの再生を行なった。その後、合成ゼオライトを常温に冷却し、不活性ガスの精製を再開した。以上のような操作を繰返して行ない、精製剤及び合成ゼオライト  $1\text{ g}$  当たりに対する平均の酸素除去量 ( $\text{ml}$ ) を求めた結果を表10示す。

#### 【0061】

##### 実施例54～実施例56

実施例1の精製剤の調製において、精製剤中の有効成分全体の金属原子数に対するマンガン原子数の割合を、各々  $50\%$ 、 $70\%$ 、 $95\%$  に替えたほかは実施例1と同様にして精製剤を調製した。

これらの精製剤を用いたほかは実施例53と同様にして不活性ガスの精製試験を行なった。結果を表10に示す。

#### 【0062】

## 実施例 57

実施例 53 の不活性ガスの精製試験において、不活性ガスとして 50 ppm の二酸化炭素を含有する窒素を用いたほかは実施例 53 と同様にして不活性ガスの精製試験を行なった。その結果を表 10 に示す。

## 【0063】

## 実施例 58 ～実施例 60

実施例 1 の精製剤の調製において、精製剤中の有効成分全体の金属原子数に対するマンガン原子数の割合を、各々 50%、70%、95% に替えたほかは実施例 1 と同様にして精製剤を調製した。

これらの精製剤を用いたほかは実施例 57 と同様にして不活性ガスの精製試験を行なった。その結果を表 10 に示す。

## 【0064】

## 実施例 61

実施例 53 の不活性ガスの精製試験において、不活性ガスとして 50 ppm の水を含有する不活性ガスを用いたほかは実施例 53 と同様にして不活性ガスの精製試験を行なった。その結果を表 10 に示す。

## 【0065】

## 実施例 62 ～実施例 64

実施例 1 の精製剤の調製において、精製剤中の有効成分全体の金属原子数に対するマンガン原子数の割合を、各々 50%、70%、95% に替えたほかは実施例 1 と同様にして精製剤を調製した。

これらの精製剤を用いたほかは実施例 61 と同様にして不活性ガスの精製試験を行なった。その結果を表 10 に示す。

## 【0066】

## 比較例 1 ～比較例 3

(精製剤の調製)

395 g の過マンガン酸カリウムを水 12.5 kg に溶解した液に、3 wt % の硫酸マンガン水溶液 15.1 kg と濃硫酸 144 g との混合液を温度 70℃ にて速やかに注加し反応させた。生成した沈殿物を 90℃ で 3 時間攪拌した後、濾

過し、イオン交換水 25 kg で 3 回洗浄した後、再度濾過し、1200 g のケーキ状の酸化マンガン ( $\text{MnO}_2$ ) を得た。このケーキ状酸化マンガン を 90℃ で 12 時間乾燥し、粉末状酸化マンガン 360 g を得た。この粉末状酸化マンガンの BET 比表面積をガス吸着量測定装置 (ユアサアイオニクス (株) 製、オートソープ 3B) で測定したところ  $240 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

#### 【0067】

得られた粉末状酸化マンガン 100 g 当たりに対して、アルミナゾル 2 g、水 40 g を加えて混練し、得られたケーキを押し出し成型機で押し出して直径 1.6 mm の成型物を得た。これを長さ 10 mm 程度に切断してペレットとし、120℃ で 12 時間乾燥させることによって精製剤を得た。この精製剤中の水分は、0.7 wt % であった。

#### 【0068】

(不活性ガスの精製試験)

この精製剤を用いたほかは実施例 1、実施例 5、実施例 9 と同様にして不活性ガスの精製試験を行なった。その結果を表 11 に示す。

#### 【0069】

比較例 4 ～ 比較例 6

市販の酸化バナジウム ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) 触媒を精製剤として用いたほかは実施例 1、実施例 5、実施例 9 と同様にして不活性ガスの精製試験を行なった。その結果を表 12 に示す。

#### 【0070】

比較例 7 ～ 比較例 9

市販の酸化マンガン ( $\text{MnO}_2$ ) 及び酸化銅 ( $\text{CuO}$ ) を有効成分として含む触媒 (ホプカライト、 $\text{MnO}_2$  と  $\text{CuO}$  の重量比 6 : 4) を精製剤として用いたほかは実施例 1、実施例 5、実施例 9 と同様にして不活性ガスの精製試験を行なった。その結果を表 13 に示す。

#### 【0071】

比較例 10 ～ 比較例 12

市販のニッケル触媒を精製剤として用いたほかは実施例 1、実施例 5、実施例



9と同様にして不活性ガスの精製試験を行なった。その結果を表14に示す。

【0072】

【表1】

精製剤（酸化マンガン、酸化バナジウム）

	Mn原子割合	不純物	精製剤の除去能力(ml/g剤)				
			1回目	2回目	3回目	5回目	10回目
実施例1	90%	O <sub>2</sub>	13.7	12.1	12.1	12.0	12.0
実施例2	50%	O <sub>2</sub>	7.7	7.0	6.9	6.9	6.9
実施例3	70%	O <sub>2</sub>	9.4	8.6	8.5	8.5	8.4
実施例4	95%	O <sub>2</sub>	11.9	10.9	10.9	10.9	10.8
実施例5	90%	CO <sub>2</sub>	10.3	8.8	8.8	8.7	8.6
実施例6	50%	CO <sub>2</sub>	5.6	4.9	4.8	4.8	4.8
実施例7	70%	CO <sub>2</sub>	7.4	6.9	6.9	6.8	6.7
実施例8	95%	CO <sub>2</sub>	8.0	7.2	7.2	7.1	7.1
実施例9	90%	H <sub>2</sub> O	5.1	4.5	4.5	4.5	4.5
実施例10	50%	H <sub>2</sub> O	3.3	3.0	2.9	2.9	2.9
実施例11	70%	H <sub>2</sub> O	4.4	3.9	3.8	3.8	3.8
実施例12	95%	H <sub>2</sub> O	4.6	4.1	4.1	4.1	4.1

【0073】

【表2】

精製剤（酸化マンガン、酸化クロム）

	Mn原子割合	不純物	精製剤の除去能力(ml/g剤)				
			1回目	2回目	3回目	5回目	10回目
実施例13	90%	O <sub>2</sub>	12.5	10.8	10.8	10.8	10.7
実施例14	50%	O <sub>2</sub>	6.6	5.8	5.8	5.7	5.7
実施例15	70%	O <sub>2</sub>	8.1	7.1	7.0	7.0	7.0
実施例16	95%	O <sub>2</sub>	10.9	9.7	9.7	9.6	9.6
実施例17	90%	CO <sub>2</sub>	9.6	8.8	8.7	8.7	8.7
実施例18	50%	CO <sub>2</sub>	5.2	4.6	4.6	4.5	4.5
実施例19	70%	CO <sub>2</sub>	7.4	6.8	6.8	6.8	6.7
実施例20	95%	CO <sub>2</sub>	7.1	6.2	6.2	6.1	6.1
実施例21	90%	H <sub>2</sub> O	4.8	4.2	4.2	4.2	4.2
実施例22	50%	H <sub>2</sub> O	3.0	2.5	2.5	2.5	2.4
実施例23	70%	H <sub>2</sub> O	3.9	3.2	3.2	3.2	3.1
実施例24	95%	H <sub>2</sub> O	4.2	3.6	3.6	3.6	3.6

【0074】

【表3】

精製剤（酸化マンガン、酸化鉄）

	Mn原子割合	不純物	精製剤の除去能力(ml/g剤)				
			1回目	2回目	3回目	5回目	10回目
実施例25	90%	CO <sub>2</sub>	4.3	3.4	3.4	3.4	3.4
実施例26	50%	CO <sub>2</sub>	2.6	1.9	1.9	1.9	1.9
実施例27	70%	CO <sub>2</sub>	3.7	3.1	3.1	3.1	3.1
実施例28	95%	CO <sub>2</sub>	3.9	3.3	3.3	3.3	3.3

【0075】

【表4】

精製剤（酸化マンガン、酸化錫）

	Mn原子割合	不純物	精製剤の除去能力(ml/g剤)				
			1回目	2回目	3回目	5回目	10回目
実施例29	90%	CO <sub>2</sub>	8.7	7.9	7.9	7.8	7.8
実施例30	50%	CO <sub>2</sub>	5.6	5.1	5.1	5.1	5.1
実施例31	70%	CO <sub>2</sub>	6.9	6.3	6.3	6.3	6.2
実施例32	95%	CO <sub>2</sub>	7.3	6.9	6.8	6.8	6.8

【0076】

【表5】

精製剤（酸化マンガン、酸化ジルコニウム）

	Mn原子割合	不純物	精製剤の除去能力(ml/g剤)				
			1回目	2回目	3回目	5回目	10回目
実施例33	90%	CO <sub>2</sub>	8.2	7.5	7.5	7.4	7.4
実施例34	50%	CO <sub>2</sub>	5.1	4.8	4.8	4.8	4.8
実施例35	70%	CO <sub>2</sub>	6.3	5.9	5.9	5.9	5.9
実施例36	95%	CO <sub>2</sub>	7.0	6.5	6.5	6.5	6.5

【0077】

【表 6】

精製剤（酸化マンガン、酸化ビスマス）

	Mn原子割合	不純物	精製剤の除去能力(ml/g剤)				
			1回目	2回目	3回目	5回目	10回目
実施例37	90%	CO <sub>2</sub>	6.4	5.7	5.7	5.7	5.7
実施例38	50%	CO <sub>2</sub>	3.4	2.9	2.9	2.9	2.9
実施例39	70%	CO <sub>2</sub>	4.9	4.5	4.4	4.4	4.4
実施例40	95%	CO <sub>2</sub>	5.7	5.2	5.2	5.2	5.1

【0078】

【表 7】

精製剤（酸化マンガン、酸化ニオブ）

	Mn原子割合	不純物	精製剤の除去能力(ml/g剤)				
			1回目	2回目	3回目	5回目	10回目
実施例41	90%	CO <sub>2</sub>	4.5	4.0	4.0	4.0	3.9
実施例42	50%	CO <sub>2</sub>	2.9	2.5	2.5	2.5	2.5
実施例43	70%	CO <sub>2</sub>	4.1	3.6	3.6	3.6	3.6
実施例44	95%	CO <sub>2</sub>	4.2	3.8	3.8	3.8	3.7

【0079】

【表 8】

精製剤（酸化マンガン、酸化タンタル）

	Mn原子割合	不純物	精製剤の除去能力(ml/g剤)				
			1回目	2回目	3回目	5回目	10回目
実施例45	90%	CO <sub>2</sub>	4.6	4.1	4.1	4.1	4.1
実施例46	50%	CO <sub>2</sub>	3.1	2.6	2.6	2.5	2.5
実施例47	70%	CO <sub>2</sub>	4.2	3.8	3.8	3.7	3.7
実施例48	95%	CO <sub>2</sub>	4.4	3.9	3.9	3.9	3.9

【0080】

【表 9】

精製剤（酸化マンガン、酸化バナジウム、酸化クロム）

	Mn原子割合	不純物	精製剤の除去能力(ml/g剤)				
			1回目	2回目	3回目	5回目	10回目
実施例49	90%	CO <sub>2</sub>	10.1	9.1	9.1	9.1	9.1
実施例50	50%	CO <sub>2</sub>	5.5	4.9	4.9	4.9	4.9
実施例51	70%	CO <sub>2</sub>	6.5	5.8	5.8	5.8	5.8
実施例52	95%	CO <sub>2</sub>	7.9	7.1	7.1	7.0	6.9

【0081】

【表 10】

精製剤（酸化マンガン、酸化バナジウム）＋合成ゼオライト

	Mn原子割合	不純物	精製剤の除去能力(ml/g剤)				
			1回目	2回目	3回目	5回目	10回目
実施例53	90%	O <sub>2</sub>	8.8	8.4	8.4	8.4	8.3
実施例54	50%	O <sub>2</sub>	4.8	4.5	4.5	4.4	4.4
実施例55	70%	O <sub>2</sub>	6.6	6.3	6.3	6.3	6.3
実施例56	95%	O <sub>2</sub>	7.2	6.9	6.9	6.9	6.8
実施例57	90%	CO <sub>2</sub>	6.5	6.1	6.1	6.1	6.1
実施例58	50%	CO <sub>2</sub>	3.7	3.2	3.2	3.1	3.1
実施例59	70%	CO <sub>2</sub>	5.2	4.7	4.7	4.7	4.7
実施例60	95%	CO <sub>2</sub>	5.9	5.6	5.6	5.5	5.5
実施例61	90%	H <sub>2</sub> O	22.3	20.8	20.8	20.7	20.7
実施例62	50%	H <sub>2</sub> O	20.6	19.2	19.1	19.1	19.1
実施例63	70%	H <sub>2</sub> O	21.1	19.9	19.8	19.8	19.7
実施例64	95%	H <sub>2</sub> O	21.5	20.1	20.1	20.1	20.1

【0082】

【表 11】

精製剤（酸化マンガン）

	Mn原子割合	不純物	精製剤の除去能力(ml/g剤)				
			1回目	2回目	3回目	5回目	10回目
比較例1	100%	O <sub>2</sub>	1.6	< 1	< 1	< 1	< 1
比較例2	100%	CO <sub>2</sub>	1.4	< 1	< 1	< 1	< 1
比較例3	100%	H <sub>2</sub> O	1.4	< 1	< 1	< 1	< 1

【0083】

【表12】

精製剤（酸化バナジウム）

	不純物	精製剤の除去能力(ml/g剤)				
		1回目	2回目	3回目	5回目	10回目
比較例4	O <sub>2</sub>	<1	<1	<1	<1	<1
比較例5	CO <sub>2</sub>	<1	<1	<1	<1	<1
比較例6	H <sub>2</sub> O	<1	<1	<1	<1	<1

【0084】

【表13】

精製剤（ホプカライト）

	不純物	精製剤の除去能力(ml/g剤)				
		1回目	2回目	3回目	5回目	10回目
比較例7	O <sub>2</sub>	3.1	<1	<1	<1	<1
比較例8	CO <sub>2</sub>	1.8	<1	<1	<1	<1
比較例9	H <sub>2</sub> O	2.5	<1	<1	<1	<1

【0085】

【表14】

精製剤（金属ニッケル）

	不純物	精製剤の除去能力(ml/g剤)				
		1回目	2回目	3回目	5回目	10回目
比較例10	O <sub>2</sub>	9.1	8.7	8.7	8.7	8.7
比較例11	CO <sub>2</sub>	<1	<1	<1	<1	<1
比較例12	H <sub>2</sub> O	<1	<1	<1	<1	<1

【0086】

【発明の効果】

本発明の不活性ガスの精製方法により、不活性ガスに不純物として含まれている酸素、二酸化炭素、水を、精製剤の単位量当たりの不純物除去量換算で、従来

の精製方法よりも極めて多く除去することが可能となった。また、不活性ガスに含まれている微量の不純物を極めて低濃度になるまで除去できるとともに、繰返して精製剤の再生を行なっても不純物の除去能力が低下することなく、精製剤の寿命を従来の精製方法よりも著しく長く延ばすことが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の不活性ガスの精製方法を実施するための精製ラインの一例を示す構成図

【図 2】

本発明の不活性ガスの精製方法を実施するための精製ラインの図 1 以外の例を示す構成図

【図 3】

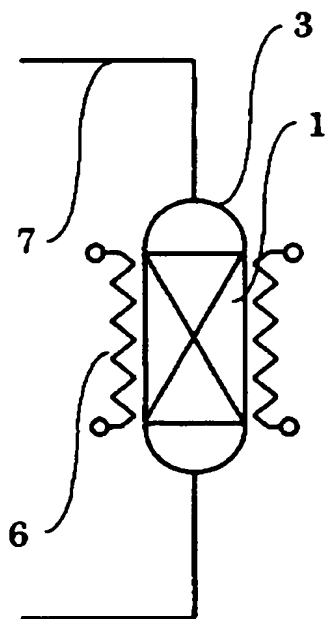
本発明の不活性ガスの精製方法を実施するための精製装置の一例を示す構成図

【符号の説明】

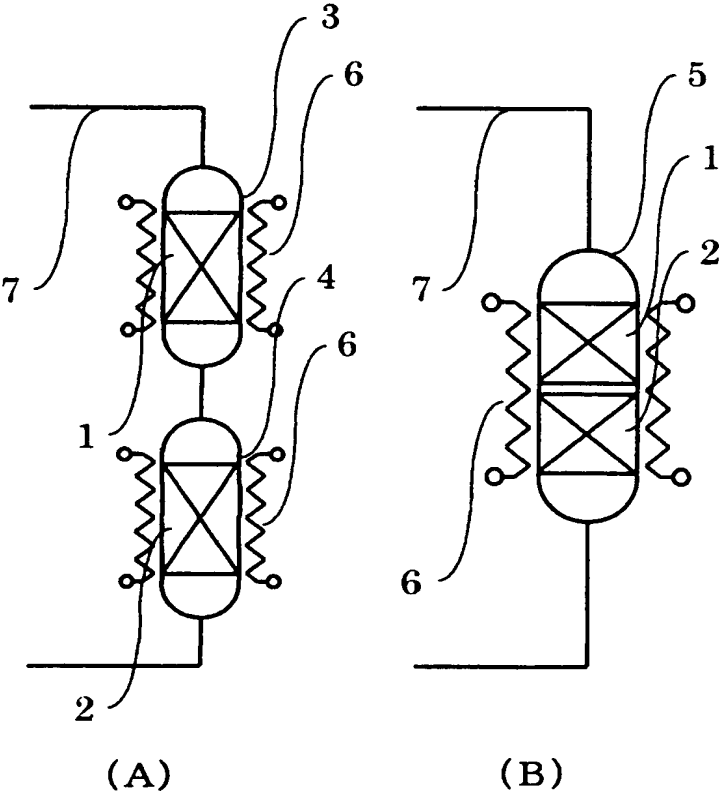
- 1 精製剤
- 2 合成ゼオライト
- 3 精製筒
- 4 吸着筒
- 5 処理筒
- 6 ヒーター
- 7 不活性ガス供給ライン
- 8 精製された不活性ガスの拔出しライン
- 9 再生ガス供給ライン
- 10 再生排ガス排出ライン

【書類名】 図面

【図 1】

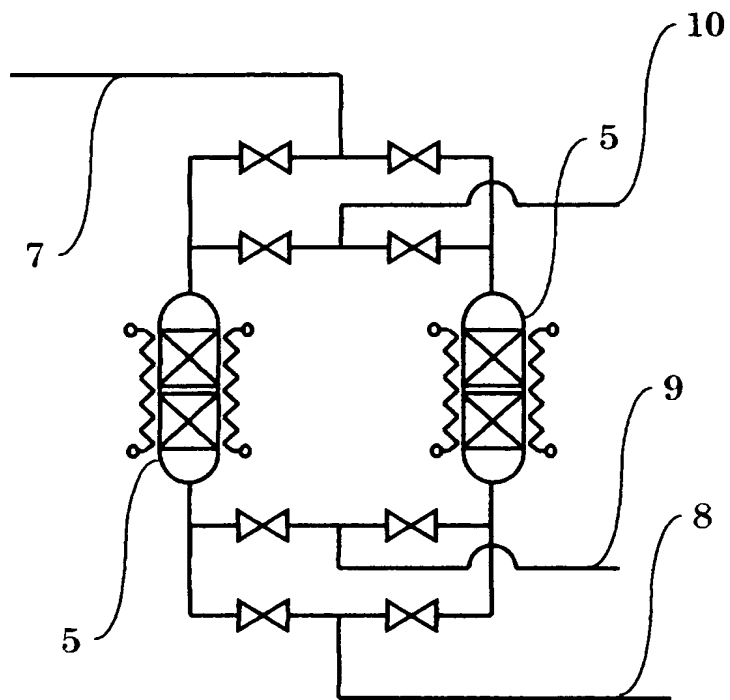


【図 2】





【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 不活性ガスに不純物として含まれる酸素、二酸化炭素、及び水の除去能力が高く、不活性ガス中に含まれている微量の前記不純物を極めて低濃度になるまで除去できるとともに、繰返して精製剤の再生を行なっても不純物の除去能力が低下することなく、高純度不活性ガスを連続して容易に供給できる不活性ガスの精製方法を提供する。

【解決手段】 不活性ガスを、(1) 酸化マンガんと、(2) 酸化バナジウム、酸化クロム、酸化鉄、酸化錫、酸化ジルコニウム、酸化ビスマス、酸化ニオブ、酸化タンタルから選ばれる 1 種以上の金属酸化物を有効成分として含む精製剤と接触させ、好ましくはさらに合成ゼオライトと接触させて、不活性ガスに含まれる酸素、二酸化炭素、及び水を除去する。

【選択図】 図 3

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 1 9 3 3 0
受付番号	5 0 2 0 1 6 5 5 7 7 7
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 5 日

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

【提出日】	平成14年11月 1日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 1 9 3 3 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 2 9 6 0 1 ]

1. 変更年月日            1 9 9 0 年    8 月 1 6 日  
   [変更理由]            新規登録  
     住 所                東京都港区西新橋 1 丁目 1 番 3 号    東京桜田ビル 8 階  
     氏 名                日本パイオニクス株式会社
  
2. 変更年月日            1 9 9 1 年    7 月 1 1 日  
   [変更理由]            住所変更  
     住 所                東京都港区西新橋 1 丁目 1 番 3 号  
     氏 名                日本パイオニクス株式会社